Fe, Co/MgF₂ 多層膜の電気伝導

Magnetoresistance of Fe, Co/MgF₂ Multilayered Thin Films

安居主税, 梅原純一, 小野一修, 松本輝恵, 柳原英人, 喜多英治

筑波大学理工学系, 305-8573 つくば市天王台 1-1-1

C. Yasui, J. Umehara, K. Ono, T. Matsumoto, H. Yanagihara, and E. Kita

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8573

(1998 年 10 月 14 日受理, 1999 年 1 月 21 日採録)

Fe/MgF₂ and Co/MgF₂ multilayers were prepared by alternate deposition in order to investigate their electric transport properties. The resistivity of the multilayers changes from metallic to semiconductive when the metal layer thickness is decreased to 45 Å for Fe and 40 Å for Co with a 30 Å MgF₂ layer thickness. For films with semiconductor-like electronic conduction, the logarithm of resistivity varies as $T^{-1/2}$, which means that the tunneling process is dominant. A tunneling magnetoresistance of a few percent was found in the semiconductor-like films. The maximum MR at 15 kOe was found to be 8 % for an (Fe 15 Å / MgF₂ 20 Å) multilayer at room temperature.

Key words: Fe, Co, MgF₂, multilayer, granular, tunneling, TMR, magnetoresistance

1. はじめに

近年, 磁化方向に依存する電気伝導として, 多層膜¹⁾や金属グラニューラー膜²⁾における巨大磁気抵抗効果が注目されている. さらに, Al₂O₃などの絶縁体を挟む2つの強磁性金属からなる強磁性トンネル接合で20%を越える抵抗の変化が宮崎ら³⁾によって報告された. トンネル接合自体は1970年代より作製, 研究されていたが, 実用を可能にする大きさが得られたのは最近である. トンネル磁気抵抗(TMR)の分野でも強磁性金属微粒子を絶縁体中に分散させたグラニューラー物質⁴⁾が注目されている. Al₂O₃の中にCoやFe粒子を分散させたグラニューラー物質⁵⁾がCo-sputteringによって作製され, TMRを示すことが示された. MRの大きさ⁶⁾としては常温でFeについて5%, Coでは8%と報告されている. ところが, Feの場合4.2 Kでは25%と大きくなり, 分極率からの予想を越える値が観測され, 高次のトンネル機構が支配的になっているモデルが提唱されている⁷⁾.

このようなグラニューラー型TMRは, 他の絶縁体を用いた系でも見いだされている. 同時スパッタで作製された

Fe-SiO₂では3%(RT)⁸⁾, Fe-MgOでは4%(RT), 14%(4.2 K)が報告されていて, その他にFe-希土類酸化物の系⁹⁾がこの方法で作製されている. フッ化物を絶縁体に用いた例として同時蒸着で作製されたFe-MgF₂では6%(RT), 7.6%(77 K)のTMR値が報告されている. また多層膜構造を利用した例はFe/SiO₂で3.6%(RT)⁸⁾がある.

現在まで報告されている例では, 強磁性粒子の直径は数ナノメートル程度であることから常温では超常磁性を示すことが多く, その磁化の飽和はなだらかである. TMRの大きさは当然, 粒子の直径やその間隔により変化すると考えられるがそれらを独立して制御することは困難である. そのため, 熱処理以外に構造の制御が可能となる試料作成方法に依る実験が期待される.

ここでは, グラニューラー物質の作製に交互蒸着を用いて強磁性金属の島状成長を利用する. 交互蒸着を用いると, 金属層厚と絶縁体層厚を独立して変化させることにより同時スパッタや蒸着法とは異なる制御性の試料作製が可能となる. この論文では, 絶縁体がMgF₂の場合の試料を扱うが, この系では既に多層膜の金属層がグラニューラー性を持っていて異常な光学特性を示すことが指摘されている¹⁰⁾. そこで強磁性体としてFeとCoについてMgF₂との交互蒸着膜を作製し, 電気伝導特性の変化と構造の関係を調べ, さらに大きなトンネル形磁気抵抗効果を得る条件を探索した.

2. 実験

試料は, 2源超高真空蒸着装置を用い, 強磁性金属と絶縁体(MgF₂)を2台のEBガンで交互に蒸着することにより作製した. 到達真空度は 1×10^{-9} Torr程度, 試料作成中の真空度は 10^{-8} Torr台である. 基板には, ポリイミドフィルム, Siウエハを用いた. MgF₂の膜厚は20 Åから30 Åとし, 強磁性金属の膜厚は10 Åから100 Åまで変化させた. 繰り返し周期は20回程度とした.

試料の膜厚校正のために金属元素の質量をICP発光分析により求めた. 試料の膜厚は金属元素がバルクと同一の密度を持つと仮定し, その質量から換算した.

Fig.1 Resistivity of Fe,Co/MgF₂ multilayered thin films at room temperature and 5 K.

電気抵抗は4端子法と高抵抗の試料には定電流を流した2端子法も併用した。測定電流は試料表面に平行に流し、磁気抵抗測定における印加磁場も同じく試料面内に電流と平行とした。試料温度はHe冷凍機を用い、室温から10 Kの間で変化させた。

3. 実験結果および考察

Fe/MgF₂多層膜の断面TEM写真¹⁰⁾からFe層が45 Å以上の場合には金属層は連続膜となっており、45 Å以下では不連続性が見られ始めることがわかっている。30 Å

Fig.2 Temperature dependence of the resistivity of (Fe 29 Å/MgF₂ 30 Å) multilayered thin films.

以下では明確な層構造は見られなくなる。X線小角散乱ではほとんどすべての試料において1次のピークが見られているので完全に層構造が崩れているわけではなく、ある程度の周期的な構造が残っていると考えられる。

Fig.1にはMgF₂層厚を30 Åに固定した試料の電気抵抗の強磁性層厚依存性を示す。強磁性層厚が50 Å (Fe)以上、40 Å以上 (Co)の場合、多層膜は金属的伝導を示し抵抗率も常温で10⁻⁴ Ωcm程度である。一層膜厚を薄くすると半導体的な温度変化を示すようになり常温での抵抗率は上昇し始める。

Fig.2には半導体的な温度変化の典型例として (Fe 29 Å/MgF₂ 30 Å) の抵抗率の温度変化を示す。その下部には縦軸に log ρ を様々な温度軸に対して図示した。図から明らかなように T^{-1/2} に対してもっとも良い直線性が得られている。このことから電気伝導のメカニズムがトンネルによる事が示唆される⁴⁾。

このようなトンネル伝導の示唆される試料においては常温で数%のMRが観測された。Fig.3に (Fe 29 Å/MgF₂ 30 Å) と (Co 30 Å/MgF₂ 30 Å) の磁気抵抗を示す。測定温度は10 Kで、磁気抵抗比はFeの場合6%、Coの場合で7%である。図中の実線は磁化の自乗でのフィッティング

Fig.3 Magnetoresistance of (a) (Fe 29 Å/MgF₂ 30 Å) and (b) (Co 30 Å/MgF₂ 30 Å) multilayered thin films at 10 K. Solid lines in the figure show the fits to the squares of magnetization.

グを示し、良い一致が見られた。

この傾向はおおむねほとんどのMRを示す試料について

観測された。金属系のグラニュー材料の示すGMRでは、 M^2 則でフィッティングできない場合¹¹⁾が多く、強磁性粒子の粒径の分布が原因と考えられている。グラニュートンネルMRの場合は、構成される系に関わらず M^2 則に従うことが報告されている⁶⁾。粒径に分布がある場合、磁化は粒径の大きな部分を代表すると考えられ、電気伝導が粒径の大きな粒子によって引き起こされている事の裏付けとなる。一方、金属グラニュー系では、スピンに依存した散乱が表面で起こるため相対的に粒径の小さな粒子による散乱が大きな意味を持つ。このため M^2 則に従うMRが観測される系は粒径のそろった試料と考えられる⁶⁾。

Fig.4 には常温で最大の磁気抵抗を示した (Fe 15 Å /MgF₂ 20 Å) 試料のMR曲線を示す。常温でのMRは15 kOe で8 %, 55 kOe では11 %を示した。低温でのMRの増大が予測されるが、この試料の抵抗値は数十MΩであり低温域での測定は不可能であった。

Fig.5 にはMgF₂ 層厚が20 Åと30 Åの場合の、15 kOeでのMRの大きさと、常温と10 Kでの抵抗率のFe層厚依存性をまとめた。図よりMgF₂ 層が20 Åと薄い方がMR

Fig.4 Magneto-resistance of an (Fe 15 Å / MgF₂ 20 Å) multilayered thin film. MR values of 8.5% at 15 kOe and 11 % at 55 kOe were recorded at room temperature.

は大きく、また鉄層を薄くすると共にMRは大きくなる事がわかる。MgF₂ 層を30 Åとした場合、常温においてはMRは鉄層40 Å以下で現れ、その大きさは約2 %で一定である。10 KにおけるMRは3~6.2 %に増大する。一方、常温でMgF₂ 層が20 Åの場合も、Fe層厚が50~40 Åの時は約2 %であるが、Fe層を薄くすることによりMRは単調に増大し、15 Åの時には8.5 %となった。いずれのMgF₂ 層厚についても、FeとMgF₂の体積比が1.4 : 1から1 : 1程度のところでMRは大きくなるといえる。

低温におけるMRは常温の値に比べて増大している。しかしながら測定できる範囲では分極率からの上限16 %

を超える値は観測されなかった。このことはFe,Co-Al₂O₃とは大きく異なる点である⁷⁾。詳細な議論にはCharging Energyを含めた検討¹³⁾が必要となる。

MgF₂ 層厚が30 Åの場合、Fe層を25 Å以下にすると伝導性が悪くなり、常温でも抵抗計測が不可能になる。これは金属層間が速くなるために、試料全体を電流が流れるのではなく2次元的な伝導による可能性がある。大きなMRを得るためには3次元的な伝導を実現させ、全体の抵抗を下げた方がよいので、Feの場合にはMgF₂ 層の厚さは20 Åの方が適当だといえる。

Co/MgF₂ においてMgF₂ 層厚が30 Åの時のMRのCo層厚依存性をFig.6に示す。MRはCo層厚が40 Å以下の膜で観測されている。MRの値はCo層厚40 Åから大きくなり20 Å以下では常温でも5 %程度観測されるが、低温域では抵抗が大きくなりすぎて観測が困難となる。図にはそれぞれ観測可能な温度でのMRの大きさを示した。

Fig. 5 Fe layer thickness dependence of (a) the magnetoresistance and (b) the resistivity of Fe/ MgF₂ multilayered thin films at room temperature and 10 K. Open symbols depict data for films with 30 Å MgF₂ layer thickness. Closed symbols show data for films with 20 Å MgF₂ layer thickness.

これらはおおむねFeの場合に比べて高い値を示す。常温での最大値は(Co 15 Å /MgF₂ 30 Å)の試料で5.3 %, 45 Kで7.3 %であった。

これら MgF_2 層厚を $30 \text{ \AA}$ に固定した多層膜の構造を簡単に表現する場合、Fig.7 の様な模式図が考えられる。Fe

Fig. 6 Co layer thickness dependence of the magnetoresistance of Co/ MgF_2 multilayered thin films with $30 \text{ \AA}$ MgF_2 layer thickness at room temperature and 10 K.

の場合には連続膜から島状構造への変化は $50 \text{ \AA}$ 位で起こるが Co の場合には、もう少し薄い領域まで連続膜を維持し、 $40 \text{ \AA}$ 付近から島状構造に変化する。このことは Co の方が Fe に比べて界面エネルギーが小さいことを意味している。これらの膜の X 線小角散乱では境界層厚の前後で大きな変化は観測されず、連続膜においても界面のうねりが大きく組成の変調に大きな変化がないことを示唆している。

Fig. 7 Schematic illustration of the structure of Fe / MgF_2 multilayered thin films. Granular multilayers are realized in the films with Fe layer thicknesses of less than $45 \text{ \AA}$.

4. まとめ

Fe 及び Co と MgF_2 との多層蒸着膜を作成し、島状構造に起因する電気伝導特性を観測した。また大きなトンネル型磁気抵抗効果の得られる条件を探し、次の結果を得た。

1. MgF_2 層厚を $30 \text{ \AA}$ に固定したとき、Fe の場合 $40 \text{ \AA}$ 以下、Co の場合は $35 \text{ \AA}$ 以下で半導体的な電気伝導特性が得られた。このとき抵抗率 ρ は $\log \rho \propto T^{-1/2}$ に従う事がわかった。
2. 半導体的な伝導を示す試料でトンネル型磁気抵抗が観測された。Fe の場合、常温での最大値は (Fe $15 \text{ \AA}/\text{MgF}_2$ $20 \text{ \AA}$) において 8.5% (15 kOe) と 11% (55 kOe) であった。
Co については (Co $15 \text{ \AA}/\text{MgF}_2$ $30 \text{ \AA}$) において、常温で 5.3% 、 45 K で 7.3% が得られた。
3. Fe と Co を比較すると Fe の方がより厚い層厚から、島状構造を取ることがわかった。

謝辞

この研究は部分的に文部省科学研究費特定領域研究（微細領域磁性）(10130204)の補助で行われた。

文献

- 1) M. N. Baibich, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 2) A. E. Berkowitz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992), J.Q. Xiao, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3749.
- 3) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater., **139** L231 (1995).
- 4) B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie: Adv. Phys. **24**, 407 (1975).
- 5) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: Mater. Sci. Eng., **B31**, 291 (1995).
- 6) 三谷誠司, 高梨弘毅, 藤森啓安: 固体物理 **32**, 231 (1997).
- 7) S. Mitani *et al.*, Phys. Rev. Lett., **81**, 2799 (1998).
- 8) S. Honda T. Okada and M. Nawate: J. Magn. Magn. Mat. **165**, 153 (1997).
- 9) 小林神聖, 大沼繁弘, 増本健, 三谷誠司, 藤森啓安, 日本応用磁気学会誌, **21**, 461 (1997).
- 10) T. Furubayashi and I. Nakatani, J. Appl. Phys., **79**, 6258 (1996).
- 11) M. Nishikawa, E. Kita and A. Tasaki, J. Appl. Phys. **78**, 5198 (1995).
- 12) R. Ohgashi, Eiji Kita, M. B. Salamon, and A. Tasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **36** 241 (1997).
- 13) 井上順一郎, 日本応用磁気学会誌, **22**, 158 (1998).